

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-333542

(43)Date of publication of application : 17.12.1996

(51)Int.Cl.

C09D 11/02

B41J 2/01

(21)Application number : 07-139176

(71)Applicant : BROTHER IND LTD

(22)Date of filing : 06.06.1995

(72)Inventor : YAMAZAKI HIDEOTO

## (54) RECORDING INK

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a recording ink for ink-jet recording, good in stability for a long period and capable of injecting satisfactorily without a clogging by regulating sodium content in a composition by a specific value or less.

CONSTITUTION: This recording ink contains <6ppm sodium content. Further, the ink is obtained preferably e.g. by adding sodium sulfate to an aqueous dye solution having a prescribed concentration to salt out the dye, then filtering the precipitated material, washing and drying, then dissolving in a water soluble organic solvent such as alcohols, filtering, adding the prescribed amount of water to the obtained filtrate and agitating, then passing through a cation exchange resin and then performing a suitable pH adjustment.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-333542

(43) 公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/02	P S Z		C 0 9 D 11/02	P S Z
B 4 1 J 2/01			B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-139176  
 (22) 出願日 平成7年(1995)6月6日

(71) 出願人 000005267  
 プラザー工業株式会社  
 愛知県名古屋市瑞穂区苗代町15番1号  
 (72) 発明者 山崎 秀人  
 名古屋市瑞穂区苗代町15番1号プラザー工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 記録用インク

(57) 【要約】

【目的】 長期安定性及び吐出安定性に優れ、吐出応答性が良好である記録用インクを提供すること。

【構成】 染料（スミアクリルブラックG）の10%水溶液を作製し、硫酸ナトリウムを添加し、染料を塩析した。析出物を濾取し、これを硫酸ナトリウムの飽和純水溶液にて洗浄し、乾燥後、所定量をエチレングリコールとN-メチル-2-ピロリドンの3対1混合溶液中に溶解した。次にこの水溶液を希釈後、陽イオン交換樹脂

（C-464）に通し、pH調整し、インク組成物を得た。このインク組成物中のナトリウム分を原子吸光光度計にて測定したところ、4.0ppmであった。このインク組成物をインクジェットヘッドを用いて印字したところ、吐出安定性、吐出応答性は良好であった。またインク組成物を-30℃及び60℃で6ヶ月間保存したところ、変化は見られなかった。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 記録用インクにおいて、

該インク組成物中に含まれるナトリウムの含有量が 6 ppm 未満であることを特徴とする記録用インク。

【請求項 2】 前記記録用インクは、その製造工程において、陽イオン交換樹脂を通過させる処理が施されることを特徴とする請求項 1 記載の記録用インク。

【請求項 3】 インクを噴射口から噴射して被記録媒体に印字を行うインク噴射装置に用いられることを特徴とする請求項 1 記載の記録用インク。

【請求項 4】 前記インク噴射装置は、インク室内に設けられた発熱素子からの熱エネルギーを用いてインクを噴射する熱インクジェット方式であることを特徴とする請求項 3 記載の記録用インク。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インクジェット記録用インクに関し、特にインク組成物中のナトリウムの含有量に関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、種々のインク吐出方法（例えば静電吸引方式、圧電素子を用いてインクに機械的振動または変位を与える方式、インクを加熱することにより気泡を発生させ、その時に発生する圧力を利用する方式等）により、インク小滴を形成し、それらの一部もしくは全部を紙等の被記録材に付着させて記録を行うものである。

【0003】このようなインクジェット記録方式に使用するインク組成物としては、各種の水溶性の染料又は顔料を、水又は水と水溶性有機溶剤からなる液媒体に溶解又は分散させたものが知られ、且つ使用されている。そしてそのようなインク組成物は、その目的のために最適の性能特性を有することが要求される。例えば長期間使用されなくても沈殿や凝集が生じることがなく、インクジェットプリンターのヘッドの先端部及びインク流路内で目詰まりすることがなく、印字品質が良好なこと等である。中でも最も要求される性能は、インク組成物を用いて記録を行っている際、更に長期間記録が行われなかったときにおけるインクジェットプリンターのヘッドの先端部及びインク流路内での目詰まり及び沈殿物が発生しないという液安定性である。特にインクジェット方式の中でも、熱エネルギーを用いるインクジェット方式においては、温度変化によって発熱素子の表面に異物の沈着が生じ易いため、この問題は特に重要である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のインク組成物においては、インクの吐出条件、長期保存安定性、記録時の画像の鮮明さと濃度、表面張力、電気的性質等、種々の条件を満足させるためにいくつかの添加剤が必要とされ、それらの添加剤や、使用する染料中

にも種々の不純物が含有されているため、インクジェットプリンターのヘッドの先端部やインク流路内で目詰まりが生じたり、長期保存中に沈殿物が生じる等の問題があった。また、熱エネルギーを用いるインクジェット方式においては、発熱素子の表面に沈着物が生じてしまうといった問題もあった。このことがインクジェット記録方式の種々の優れた特性にも拘らず、その普及が急速でない理由の一つとなっている。

【0005】そこで本発明は以上のような問題を解決し、使用時及び長期保存時にもインクジェットプリンターのヘッドの先端部やインク流路内で目詰まりが生ぜず、また特に熱エネルギーを使用するインクジェットプリンターの発熱素子に沈殿物が生じたりしない、安定性に優れた記録用インクを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明の請求項 1 では、インク組成物中に含まれるナトリウムの含有量が 6 ppm 未満であることを特徴とする。

【0007】請求項 2 では、前記記録用インクは、その製造工程において、陽イオン交換樹脂を通過させる処理が施されることを特徴とする。

【0008】請求項 3 では、インクを噴射して被記録媒体に印字を行うインク噴射装置に用いられることを特徴とする。

【0009】請求項 4 では、前記インク噴射装置は、インク室内に設けられた発熱素子からの熱エネルギーを用いてインクを噴射する熱インクジェット方式であることを特徴とする。

【0010】

【作用】上記の構成を有する本発明では、インク組成物中に含まれるナトリウムの含有量を 6 ppm 未満にすることにより、使用時及び長期保存時にもインクジェットプリンターのヘッドの先端部やインク流路内で目詰まりが生ぜず、また特に熱エネルギーを使用するインクジェットプリンターの発熱素子に沈殿物が生じたりしない、安定性に優れた記録用インクを提供することができる。

【0011】

【実施例】本発明におけるインク組成物の基本組成それ自体は既に公知であり、染料としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料等に代表される水溶性染料が使用できる。

【0012】このような水溶性染料は、従来のインク組成物において一般的には約 0.1～20 重量%を占める割合で利用されているが、本発明においては、上記の範囲で使用されることは勿論であると共に、従来の使用量以上の使用量でもインク組成物の安定性を示し、且つ沈殿物を生じないものである。

【0013】本発明におけるインク組成物に使用する溶媒は、水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であり、

特に好適なものは水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するものである。また水としては、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、脱イオン水を使用することが望ましい。

【0014】水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の低級アルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン類又はケトアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、グリセリン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの中でもグリセリン、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類は特に好ましいものである。

【0015】インク組成物中の上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般的にはインクの全重量に対して重量%で0~95重量%、好ましくは10~80重量%、より好ましくは20~50重量%の範囲である。

【0016】この時の水の含有量は、上記溶剤成分の種類、その組成、あるいは所望されるインクの特性に依存して広い範囲で決定されるが、インクの全重量に対して一般に10~95重量%、好ましくは10~70重量%、より好ましくは20~70重量%の範囲である。

【0017】本発明におけるインク組成物の基本組成は以上の通りであるが、その他従来公知の各種添加剤、すなわち分散剤、界面活性剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、pH調整剤、防曇剤等を必要に応じて添加することができる。例えばポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン類等のpH調整剤等である。また記

録液を帯電するタイプのインクジェット記録方法に使用されるインク組成物を調合する場合には、塩化アンモニウム等の無機塩類等の比抵抗調整剤が添加される。

【0018】以下本発明におけるインク組成物中のナトリウム含有量の調整方法を具体的に説明する。

【0019】まず所望濃度の染料水溶液に硫酸ナトリウムを添加し、染料を塩析する。次に析出した沈殿物を濾取し、これを硫酸ナトリウムの飽和純水溶液にて洗浄した後、乾燥する。得られた乾燥固形物の所定量を、水溶性有機溶剤に溶解した後、その水溶液を濾過して濾液を得る。この場合の水溶性有機溶剤は、硫酸ナトリウムに対する貧溶媒で、且つ染料に対して良溶媒であれば如何なるものでもよく、溶剤の選択は処理する染料の構造で最適なものを任意に選ぶことができる。通常は、アルコール類、グリコール類、グリコール系エーテル類が好ましい水溶性有機溶剤である。

【0020】次に得られた濾液に所定量の水を添加して攪拌後、陽イオン交換樹脂を通過させる。陽イオン交換処理を行った溶液は、適切なpH調整を行った後、必要に応じて添加剤等を添加し、濾過した後にインク組成物を得る。そしてインク中のナトリウム含有量を原子吸光度計により6ppm未満であることを確認し、使用する。

【0021】以上述べた処理手順において、最初の塩析処理は市販染料中に多く含まれる代表的な不純物である塩化ナトリウムを除去するために行う処理である。次の水溶性有機溶剤による処理は、染料中の不純物としてもともと含まれていた硫酸ナトリウム及び前記塩析処理で多量に添加された硫酸ナトリウムの両者を除去するために行う処理である。引続き行う陽イオン交換樹脂処理は本発明の目的とするインク組成物中のナトリウム含有量を減少させる一つの方法であり、イオン化しているナトリウムを除去するために行う処理である。

【0022】以上、インク組成物中のナトリウム含有量を調整するための代表的な方法を示したが、調整法はこの方法に限定されるものではなく、イオン化されたナトリウムを除去できる方法であればすべて有効に利用することができる。

【0023】不純物としてナトリウムが混入される源は、染料以外には使用する水、界面活性剤や水溶性樹脂等の添加剤が考えられる。水については、インク作製用の水として蒸留水やイオン交換水等を使用することでナトリウムの混入を避けることができる。界面活性剤については、ナトリウム塩以外のもの、例えばノニオン系界面活性剤等を使用すればナトリウムの混入を避けることができる。また水溶性樹脂等については、これらの樹脂等を製造する際にナトリウムが混入したものがあるが、これらの樹脂等も前記の染料と同様の精製手順によってナトリウムを除去することができ、その後添加剤として使用できる。しかしながら最大のナトリウム混入源は染

料であり、特にその染料が市販品の場合にはナトリウム含有量が多量になる場合が多く、分析例の中には染料粉体中に数千 ppm に達するものも知られている。

【0024】以上、インク組成物中に含有されるナトリウム分の除去について主に説明したが、実質的にはナトリウムの除去と共に、鉄やカルシウム、バリウム等の除去も行うのが好ましい。

【0025】次に本発明の実施例及び比較例を説明する。

#### 【0026】実施例 1

市販染料「スミアクリルブラック G」（住友化学工業社製）の 10% 水溶液を作製し、硫酸ナトリウムを添加し、攪拌して染料を塩析した。析出物を濾取し、これを硫酸ナトリウムの飽和純水溶液にて洗浄し、乾燥した。得られるインク中の染料濃度が 3% になるように所定量の前記乾燥固形物を計量し、これをエチレングリコールと N-メチル-2-ピロリドンの 3 対 1 混合溶液中に溶解した。次にこの水溶液を平均孔径が 1  $\mu$ m のメンブランフィルターにて加圧濾過し、濾液の 40 部に 60 部の水を加えて攪拌し、陽イオン交換樹脂「C-464」（住友化学工業社製）に通した。その後トリエタノールアミンで pH を 8.5 に調整し、0.7  $\mu$ m のメンブランフィルターにて濾過し、インク組成物を得た。このインク組成物中のナトリウム分を原子吸光度計にて測定したところ、4.0 ppm であった。

【0027】このインク組成物を用いて、記録ヘッド内のインクに熱エネルギーを与えて液滴を発生させ、記録を行うオンデマンドタイプのマルチヘッド（吐出オリフィス径 35  $\mu$ m、発熱抵抗体抵抗値 150 オーム、駆動電圧 30 V、周波数 2 kHz）を有するインクジェットプリンターにより、以下の（1）～（3）の検討を行ったところ、いずれにおいても良好な結果を得た。

【0028】（1）長期安定性；インク組成物を耐熱ガラス瓶に密閉し、-30℃と 60℃で 6 ヶ月間保存した後でも不溶分の析出は見られず、液の物性や色調もほとんど変化がなかった。

【0029】（2）吐出安定性；5℃、20℃、40℃の各雰囲気温度でそれぞれ 24 時間の連続吐出を行ったが、いずれの条件においても終始安定した高品質の記録が行えた。

【0030】（3）吐出応答性；1 分間の間欠吐出と 2 ヶ月間放置後の吐出について調べたが、いずれの場合もインクジェットプリンターのヘッドの先端部やインク流路内で目詰まりすることなく、安定且つ均一に記録された。

#### 【0031】比較例 1

実施例 1 において陽イオン交換樹脂を通さずにインク組成物を作製したところ、インク組成物中のナトリウム含有量は 9.0 ppm であった。このインク組成物を用いて実施例 1 と同様な検討を行ったところ、（2）におい

てしばしばインクの不吐出が見られた。発熱素子の表面を顕微鏡で観察すると、褐色物質が付着しているのが見られた。

#### 【0032】実施例 2

市販染料「アストラゾンイエロー 3 G」（バイエル社製）を用いて実施例 1 と同様な方法によりインク組成物を作製したところ、インク組成物中のナトリウム含有量は 5.8 ppm であった。このインク組成物を用いて実施例 1 と同様な検討を行ったところ、実施例 1 と同様に良好な結果が得られた。

#### 【0033】比較例 2

実施例 2 において陽イオン交換樹脂を通さずにインク組成物を作製したところ、インク組成物中のナトリウム含有量は 10.2 ppm であった。このインク組成物を用いて実施例 1 と同様な検討を行ったところ、（1）において少量の析出物が見られ、液の導電率が減少した。また（2）においてしばしばインクの不吐出が見られ、（3）において 2 ヶ月間放置後にインクジェットプリンターのヘッドの先端部で目詰まりが生じ、吐出不能となった。発熱素子の表面を顕微鏡で観察すると、黄色物質が付着しているのが見られた。

#### 【0034】実施例 3

市販染料「パラマゼンタベース」（オリエント化学工業社製）を用いて実施例 1 と同様な方法によりインク組成物を作製したところ、インク組成物中のナトリウム含有量は 2.5 ppm であった。このインク組成物を用いて実施例 1 と同様な検討を行ったところ、実施例 1 と同様に良好な結果が得られた。

#### 【0035】比較例 3

実施例 3 において陽イオン交換樹脂を通さずにインク組成物を作製したところ、インク組成物中のナトリウム含有量は 7.1 ppm であった。このインク組成物を用いて実施例 1 と同様な検討を行ったところ、（1）の -30℃の保存後に色調が変化し、その差は  $\Delta E = 5.0$  であった。このインク組成物を用いて実施例 3 と同様に印字試験を行ったところ、得られた画像の  $\Delta E$  が保存前のインク組成物を使用した場合と比べて 7.5 変化しており、見た目にもその違いははっきりと認められた。

#### 【0036】実施例 4

市販染料「アイゼンビクトリアブルー BH」（保土谷化学工業社製）を用いて実施例 1 と同様な方法によりインク組成物を作製したところ、インク組成物中のナトリウム含有量は 3.7 ppm であった。このインク組成物を用いて実施例 1 と同様な検討を行ったところ、実施例 1 と同様に良好な結果が得られた。

#### 【0037】比較例 4

実施例 4 において陽イオン交換樹脂を通さずにインク組成物を作製したところ、インク組成物中のナトリウム含有量は 8.2 ppm であった。このインク組成物を用いて実施例 1 と同様な検討を行ったところ、（3）におい

7

て2ヶ月間放置後にインクジェットプリンターのヘッドの先端部で目詰まりが生じ、吐出不能となった。発熱素子の表面を顕微鏡で観察すると、青色物質が付着しているのが見られた。

#### 【0038】実施例5

市販染料「ジアクリルスプラブラックBSL」（三菱化成工業社製）を用いて実施例1と同様な方法によりインク組成物を作製したところ、インク組成物中のナトリウム含有量は3.2ppmであった。このインク組成物を用いて実施例1と同様な検討を行ったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。

#### 【0039】比較例5

実施例5において陽イオン交換樹脂を通さずにインク組成物を作製したところ、インク組成物中のナトリウム含有量は7.5ppmであった。このインク組成物を用いて実施例1と同様な検討を行ったところ、(2)及び(3)の1分間の間欠吐出においてしばしばインクの不吐出が見られた。発熱素子の表面を顕微鏡で観察すると、褐色物質が付着しているのが見られた。

#### 【0040】実施例6

イエローインクとして実施例2のインク、マゼンタインクとして実施例3のインク、シアンインクとして実施例4のインク、ブラックインクとして実施例5のインクを用い、実施例2～5において使用したものと同様のインクジェット記録装置にてフルカラーの写真を再現した。得られた画像は各色が極めて鮮明であり、色再現も良好であった。

#### 【0041】比較例6

イエローインクとして比較例2のインク、マゼンタインクとして比較例3のインク、シアンインクとして比較例4のインク、ブラックインクとして比較例5のインクを

8

用い、実施例6と同様にフルカラーの写真を再現しようとしたところ、多くのドット抜けが見られ、鮮明な画像は得られなかった。また色再現性も悪かった。

【0042】長期安定性、吐出安定性が良く、吐出応答性も良好であった実施例1～6のインク組成物では、いずれもナトリウム含有量は6ppm未満であった。

【0043】これに対し、長期安定性、吐出安定性及び吐出応答性で問題が生じた比較例1～6では、いずれもインク組成物中のナトリウム含有量が6ppm以上であった。

【0044】以上説明したように、本実施例1～6では、インク組成物中のナトリウム含有量が6ppm未満であるので、長期安定性、吐出安定性及び吐出応答性に優れた記録用インクを得ることができる。

【0045】また、実施例1～6、比較例1～6では、記録ヘッド内のインクに熱エネルギーを与えて液滴を発生させ、記録を行うオンデマンドタイプのマルチヘッドを有するインクジェットヘッドを用いていたが、特公昭53-12138号公報に開示されているカイザー型や特開平2-150355号公報に開示されているせん断モード型のインクジェットヘッドに上記の条件の記録用インクを用いて実施例と同様な検討を行った結果、同様の効果が得られた。

#### 【0046】

【発明の効果】上記の構成を有する本発明の記録用インクによれば、インク組成物中のナトリウム含有量が6ppm未満であるので、インクとしての長期安定性が良好であり、この記録用インクを用いたインク噴射装置では、インクが噴射される噴射口及びインク流路内で目詰まりすることなく良好に噴射することができる。